ÜBER DAS

# OPTISCHE DREHUNGSVERMÖGEN

DES

# ASPARAGINS

UND DER

# ASPARAGINSÄURE

## IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

**ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE**

VORGELEGT DER

**HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT**

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

**ARMAND BECKER**

AUS EUPEN (RHEINPROVINZ).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN

1880.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0064

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

**Geh. Rath Prof. Dr. H. Landolt**

in

Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Geh. Rath Prof. Dr. H. Landolt

in

Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

# I.

# Asparagin.

I

Asparagin.

Die Activität des Asparagins wurde zuerst von Pasteur erkannt; er untersuchte das optische Verhalten des Asparagins sowohl in einigen sauren wie auch in alkalischen Lösungsmitteln und macht folgende, diesbezügliche Mittheilungen: [1])

| Lösungsmittel. | Proc. Mengen Asparagin | Specif. Gew. | Ablenkg. = $\alpha$ für 500mm. | Spec. Drehung $(\alpha)j$. |
|---|---|---|---|---|
| Natronlauge mit | | | | |
| 4,84% $Na_2O$ | 17,899 | $d_4^{22,5} = 1,0940$ | $-7^0,68$ | $-7^0,84$ |
| | 8,890 | $d_4^{8,5} = 1,0788$ | $-3^0,60$ | $-7^0,50$ |
| 12,69% $Na_2O$ | $15,210^5$ | $d_4^{22} = 1,1336$ | $-6^0,30$ | $-7^0,31$ |
| Ammoniak | 12,719 | $d_4^{18} = 1,0159$ | $-7^0,20$ | $-11^0,18$ |
| Salzsäure von $9^0,5$ B. bei $23^0,5$ spec. Gew. = 1,0706 bei $23^0$ | $11,125^5$ | $d_4^{21,2} = 1,1027$ | $+21^0,12$ | $+34^0,40$ |
| Salpetersäure von $14^0$ B. spec. Gew. = 1,1102 bei $22^0$ | 11,083 | $d_4^{22} = 1,1363$ | $+22^0,08$ | $+35^0,09$ |

Für Schwefelsäure von $20^0,5$ B. ist $(\alpha)j = +35^0,42$ $(\alpha)j$ ist das specifische Drehungsvermögen für die Uebergangsfarbe (jaune moyen).

[1]) Ann. chim. phys. [3] 31,67.
Journ. prakt. Chemie 52. 413.

Nach Champion und Pellet[1]) zeigen Lösungen von 1,66% Asparagin in

| | | |
|---|---|---|
| $H_2O$ . . . . . | $[\alpha]_D$ | $= -\ 6^0,23$ |
| $H_2O$ und 10 Gr. $NH_3$ in 100 CC Lösung | $[\alpha]_D$ | $= -\ 10^0,68$ |
| | $(\alpha)j$ | $= -\ 11^0,38$ |
| $H_2O$ „ 10 „ HCl „ 100 „ „ | $[\alpha]_D$ | $= +\ 37^0,43$ |

---

Das zu meinen Versuchen dienende Präparat, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren käuflichen Asparagins erhalten worden war, wurde zunächst folgenden Vorversuchen unterworfen:

1) Eine zur Prüfung auf Reinheit angestellte

Aschen-Bestimmung

ergab:

| | |
|---|---|
| 0,023% Asche<br>0,022 „ „ | erste Krystallisation. |
| 0,066 „ „ | zweite „ |

Die Verunreinigung mit unorganischen Substanzen war somit eine höchst geringe.

2) Bestimmung des

Krystallwasser-Gehaltes.

Hierzu wurden verwandt:

a) 2,9907 Gr. lufttr. Asparagin.

b) 1,2747 „ „ „

Dieselben verloren, bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet:

| | |
|---|---|
| a) 0,3577 Gr. $H_2O$ | $= 11,96\%$ |
| b) 0,1520 „ „ | $= 11,92$ „ |
| Mittel | $= 11,94\%$ |

Die Formel:

$$C_4H_8N_2O_3 + H_2O$$

verlangt 12,00% Wasser.

---

[1]) Compt. rend. 82, 819.

Auch diese Bestimmungen sprechen für die Reinheit des Präparates und es wurde daher eine Elementar-Analyse als überflüssig erachtet.

3) Bestimmung der Löslichkeit des Asparagins in Wasser.

Nach Biltz löst sich Asparagin in

11 Theilen kaltem Wasser
4,4 „ siedendem „

Guareschi theilt folgende Angaben mit:[1])

1 Theil krystallisirtes Asparagin löst sich

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| bei | 0° | 10°,5 | 28° | |
| in Theilen $H_2O$ | 105,3 | 55,9 | 28,3 | |
| bei | 40° | 50° | 78° | 100° |
| in Theilen $H_2O$ | 17,5 | 11,1 | 3,6 | 1,89 |

In Folge der geringen Uebereinstimmung dieser Zahlen habe ich selbst einige Versuche vorgenommen:

Eine gewogene Quantität bei einer bestimmten Temperatur gesättigter Lösung wurde abgedampft, der Rückstand bei 100° C. getrocknet und so das Gewicht des Asparagins bestimmt. Es ergab sich das Verhältniss der Löslichkeit:

| A. Bei 10° C. | B. Bei 20° C. |
|---|---|
| 1 : 79,32 | 1 : 46,78 |
| 1 : 83,70 | 1 : 47,02 |
| 1 : 81,34 | 1 : 46,97 |
| 1 : 83,50 | 1 : 47,05 |
| Mittel 1 : 81,96 | 1 : 46,96 |

Es löst sich demnach 1 Theil wasserfreies Asparagin

| bei | 10° | 20° |
|---|---|---|
| in Theilen $H_2O$ | 82 | 47° |

und die betreffenden gesättigten Lösungen enthalten folgende Procentmengen an wasserfreiem Asparagin:

Wasser von 10° C. = 1,105%.
„ „ 20° „ = 2,128 „

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1436.

## A. Drehungsvermögen des Asparagins in wässerigen Lösungen.

Die Versuche wurden mit einer Lösung begonnen, welche das ungefähre Maximum der Concentration bei 10° C. enthielt. Die mit einem Wild'schen Polaristrobometer (Rohrlänge = 200$^{mm}$) ausgeführten Beobachtungen dieser Lösung, sowie einer weiteren von 0,8% Asparagin-Gehalt, ergaben so minimale hin- und herschwankende Ablenkungswinkel, dass ein nur annähernd richtiges Resultat unmöglich erhalten werden konnte. Ich benutzte deshalb in der Folge zu sehr verdünnten Lösungen einen grossen Mitscherlich'schen Apparat, welcher bei einer Rohrlänge von 1000,60$^{mm}$ eine genauere Bestimmung der Winkel gestattete. Zur Prüfung stärker drehender Lösungen stand mir ferner ein vorzüglicher Laurent'scher Halbschattenapparat (Rohrlänge = 300,08$^{mm}$) zu Gebote.

Durch die Einrichtung, dass die Flüssigkeitsröhren dieses sowie der beiden zuerst genannten Instrumente mit Wasser umgeben werden konnten, war es mir ermöglicht, bei meinen Untersuchungen die Temperatur constant zu halten.[1])

Als Normaltemperatur wurde 20° C. angenommen und bei allen folgenden Bestimmungen beibehalten.

Je nach der Genauigkeit und Schärfe des angewandten Polarisationsapparates wurden 20—40 Ablesungen vorgenommen und ebenso viele zur Bestimmung des Nullpunktes, so dass der

---

[1]) Näheres über diese Apparate vide „Landolt, das optische Drehungsvermögen organ. Substanzen." Braunschweig 1879 pag. 90 ff.

berechnete Rotationswinkel das Mittel aus 40—80 Einstellungen ist. Die folgenden Tabellen enthalten als Beispiele zwei Beobachtungsreihen, von welchen die erste mit einem Laurent'schen Halbschattenapparate, die andere mit dem grossen Mitscherlich-schen Apparate erhalten wurde.

Die Kreiseintheilung beim Laurent lief von 0° aus nach rechts und links bis 180°, der Nullpunkt befand sich in jedem Halbkreis bei ca. 90°. Als active Flüssigkeit diente salzsaure Asparagin-Lösung. Die beiden Nullpunkte des Mitscherlich befanden sich bei ca. 20° und 200° und eine Rechtsdrehung des Theilkreises entsprach in Bezug auf den feststehenden Nonius abnehmenden Graden. Die zur Beobachtung dienende Flüssigkeit war wässerige Asparagin-Lösung.

## Beobachtungsreihe I.

| Leere Röhre. | | Röhre mit salzsaurer Asparagin-Lösung. | |
|---|---|---|---|
| Nullpunkte. | | Beobachtungsreihe Röhrenlänge 300,08mm. | |
| Halbkreis I. | Halbkreis II. | Halbkreis I. | Halbkreis II. |
| 90° 16′ | 89° 35′ | 92° 34′ | 87° 20′ |
| 15′ | 36′ | 33′ | 19′ |
| 18′ | 36′ | 35′ | 18′ |
| 18′ | 37′ | 35′ | 20′ |
| 17′ | 35′ | 32′ | 19′ |
| 17′ | 35′ | 32′ | 18′ |
| 15′ | 37′ | 32′ | 19′ |
| 15′ | 38′ | 32′ | 19′ |
| 17′ | 35′ | 34′ | 20′ |
| 16′ | 35′ | 35′ | 20′ |
| 90° 16′,4 | 89° 35′,9 | 92° 33′,4 | 87° 19′,2 |
| | | 92° 33′,4 | 89° 35′,9 |
| | | 90° 16′,4 | 87° 19′,2 |
| Erhaltener Rotationswinkel $\alpha$ = | | 2° 17′,0 | 2° 16′,7 |
| Mittel $\alpha$ = | | 2° 16′, 85 = 2°,281 | |
| Für 1 dcm $\alpha$ = | | 0°,760 | |

## Beobachtungsreihe II.

| Leere Röhre. | | Röhre mit wässeriger Asparagin-Lösung. | |
|---|---|---|---|
| Nullpunkte. | | Beobachtungsreihe Röhrenlänge l = 1000,60mm. | |
| Halbkreis I. | Halbkreis II. | Halbkreis I. | Halbkreis II. |
| 20°,35 | 200°,37 | 20°,78 | 200°,95 |
| 35 | 40 | 78 | 95 |
| 30 | 50 | 85 | 95 |
| 40 | 48 | 85 | 95 |
| 30 | 48 | 77 | 85 |
| 39 | 50 | 77 | 88 |
| 45 | 55 | 80 | 85 |
| 48 | 48 | 78 | 85 |
| 48 | 48 | 85 | 95 |
| 48 | 55 | 80 | 92 |
| 40 | 43 | 78 | 95 |
| 42 | 55 | 80 | 90 |
| 35 | 47 | 82 | 93 |
| 45 | 55 | 78 | 88 |
| 38 | 53 | 83 | 87 |
| 45 | 45 | 77 | 95 |
| 40 | 38 | 78 | 85 |
| 40 | 48 | 85 | 92 |
| 35 | 50 | 84 | 90 |
| 38 | 45 | 78 | 95 |
| 20°,398 | 200°,479 | 20°,803 | 200°,910 |
| | | 20°,803 | 200°,910 |
| | | 20°,398 | 200°,479 |
| Erhaltener Rotationswinkel $\alpha$ = | | 0°,405 | 0°,431 |
| Mittel $\alpha$ = | | 0°,418 | |
| Für 1 dcm. $\alpha$ = | | 0°,042 | |

Die specifischen Gewichte der Lösungen, auf 4 Decimal-Stellen genau angegeben, sind mittelst eines Pyknometers bei 20° C. bestimmt und beziehen sich auf Wasser von 4° C. als Einheit.

Die Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reducirt.

**Drehungsvermögen des Asparagins in wässeriger Lösung.**

| 1. | 2. | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gew.-Theilen Lösung | | Spec. Gewicht $d_4^{20}$ | Ablenkung $= \alpha$ für $l = 1000{,}60^{mm}$ | Spec. Drehg. $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_8N_2O_3$ | $H_2O$ | | | |
| I. | 0,352 | 99,648 | 0,9996 | $-0^0{,}29$ | $-8^0{,}18$ |
| II. | 0,705 | 99,295 | 1,0010 | $-0^0{,}42$ | $-5^0{,}92$ |
| III. | 1,049 | 98,951 | 1,0025 | $-0^0{,}57$ | $-5^0{,}42$ |
| IV. | 1,409 | 98,591 | 1,0043 | $-0^0{,}75$ | $-5^0{,}30$ |

Molecular-Verhältnisse.

| No. | Anzahl Molec. $H_2O$ auf 1 Molec. $C_4H_8N_2O_3$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|
| I. | 2076,0 | $-8^0{,}18$ |
| II. | 1034,3 | $-5^0{,}92$ |
| III. | 692,0 | $-5^0{,}42$ |
| IV. | 513,5 | $-5^0{,}30$ |

### Schlussfolgerung.

1) Asparagin in wässerigen Lösungen dreht die Polarisationsebene nach links.
2) Die Drehung nimmt mit der Verdünnung zu.
3) Es lässt sich jedoch der weitere Einfluss des Wassers auf das Rotationsvermögen des Asparagins wegen der geringen Ablenkungswinkel nicht feststellen.

## B. Drehungsvermögen des Asparagins in alkalischen Lösungen.

Zu den Versuchen wurde eine vollständig reine Natronlauge von bekanntem Gehalt benutzt und durch Abwägen folgende Lösungen hergestellt, in welchen der Asparagin-Gehalt constant blieb, die Procentmenge an NaOH und damit auch in geringem Grade an Wasser variirte.

**Drehungsvermögen des Asparagins in verdünnter Natronlauge.**

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gew.-Theilen Lösung | | | Spec. Gewicht $d_4^{20}$ | Ablenkg. $= \alpha$ bei I—III für $l = 1000{,}60^{mm}$ bei IV für $l = 500{,}40^{mm}$ | Spec. Drehg. $[a]_D^{20}$ |
| | $C_4H_8N_2O_3$ | NaOH | $H_2O$ | | | |
| I. | 10,007 | 1,516 | 88,477 | Es entstand keine Lösung, also war eine Beobachtung unmöglich. | | |
| II. | 10,007 | 3,033 | 86,960 | 1,0584 | —9°,16 | —8°,64 |
| III. | 10,007 | 6,065 | 83,928 | 1,0915 | —7°,31 | —6°,69 |
| IV. | 10,007 | 9,098 | 80,895 | 1,1232 | —3°,57 | —6°,35 |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Auf 1 Molek. $C_4H_8N_2O_3$ | | Spec. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|
| | Anzahl Molek. NaOH | Anzahl Molek. $H_2O$ | |
| I. | 0,5 | 64,9 | — |
| II. | 1,0 | 63,8 | $-8^0,64$ |
| III. | 2,0 | 61,6 | $-6^0,69$ |
| IV. | 3,0 | 59,3 | $-6^0,35$ |

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Lösung IV machte ich die Beobachtung, dass die Flüssigkeit im Pyknometer nach 12stündigem Stehen sich bedeutend vermindert hatte. Eine neue Bestimmung ihrer Dichte ergab nun nach wiederholter Einstellung auf die Marke den Werth $d_4^{20} = 1,1250$, also eine von der zuerst gefundenen sehr verschiedene Zahl. Um mich von der Richtigkeit meiner Beobachtung noch näher zu überzeugen und eventuell zu prüfen, in wieweit eine Zersetzung des Asparagins durch NaOH in der Kälte bewirkt wird, stellte ich eine neue Lösung her von annähernd derselben Zusammensetzung wie No. IV in vorhergehender Tabelle und bestimmte nach zuerst kurzen, dann längeren Intervallen das specifische Gewicht der Lösung im Pyknometer:

Es fand ein stetiges, zuerst rasches, dann langsameres Fallen im luftdicht verschlossenen Pyknometer statt, was von einer chemischen Veränderung der ursprünglichen Lösung herrühren musste, wie ich denn auch beim Oeffnen des Pyknometers mit Sicherheit Ammoniak-Reaktion nachweisen konnte. Das Asparagin war in Asparaginsäure übergegangen. Nach 5 Tagen trat eine Zunahme des specifischen Gewichtes nicht

mehr ein, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich ist, die Zersetzung war also beendet.

1) Das zuerst bestimmte specif. Gewicht war $d_4^{20} = 1{,}11658$
2) Nach 6 Stunden . . . . . „ = 1,11805
3) „ 2 Tagen . . . . . „ = 1,12392
4) „ weiteren 3 Tagen . . . . . „ = 1,12512
5) „ „ 5 „ . . . . . „ = 1,12510
6) „ „ 8 „ . . . . . „ = 1,12512

Noch deutlicher hervortretend als an der Aenderung des specifischen Gewichtes ist die Zersetzung der Lösung an der Gewichtszunahme im Pyknometer:

ad 1) Gewicht der Lösung = 12,5425 Gr.
„ 2) „ „ „ = 12,5590 „
„ 3) „ „ „ = 12,6250 „
„ 4) „ „ „ = 12,6385 „
„ 5) „ „ „ = 12,6380 „
„ 6) „ „ „ = 12,6385 „

Dass also die Zersetzung des Asparagins in Lösungen von höherem NaOH-Gehalt sofort beginnt und dadurch die Beobachtung einer solchen Lösung im Polarisationsapparate unnütz wird, ist durch vorstehende Untersuchungen wohl genügend bewiesen.

Es war nun noch von Interesse festzustellen,

1) ob die Lösung von Asparagin in ganz verdünnter Natronlauge sich ebenso verhält, wie es in einer solchen von grösserem Gehalt der Fall ist;
2) wie sich eine Säure zu den diesbezüglichen Beobachtungen stellt.

Zur Ausführung des ersten Punktes wurde eine Lösung angewandt, welche

| | | | |
|---|---|---|---|
| 13,209% | $C_4H_8N_2O_3$ | = 1 | Molek. |
| 4,003 „ | NaOH | = 1 | „ |
| 82,788 „ | $H_2O$ | = 46 | „ |
| 100,000% | | | enthielt. |

Die erste Bestimmung ergab . . . . $d_4^{20} = 1{,}07839$
Nach 1 Tag . . . . . „ = 1,07849
„ weiteren $3^1/_2$ Tagen . . . . . „ = 1,07861

Es trat mithin derselbe Fall ein: Das specif. Gewicht der Lösung nahm beim Stehen zu, wenn auch nur in geringerm Grade als bei den stärker natronhaltigen Lösungen.

---

Einige mit Kalilauge angestellte Versuche gaben ähnliche Erscheinungen zu erkennen, wie die oben angeführten.

Die Resultate der vorstehenden Versuche sind daher folgende:

1) Asparagin in alkalischen Lösungen dreht die Polarisationsebene nach links.
2) Die Drehung nimmt mit steigenden Mengen an inactivem Lösungsmittel ab.
3) Die Einwirkung eines Alkali's auf das Rotationsvermögen des Asparagins lässt sich, wegen der raschen Zersetzung des Letzteren nicht genügend verfolgen.

## C. Verhalten des Asparagins in sauren Lösungen.

Bevor ich das optische Verhalten von Asparagin in sauren Lösungen studirte, stellte ich einige Vorversuche mit einer verdünnten Salzsäure an, ob mir diese nicht ebenfalls durch Zersetzung des Asparagins hindernd in den Weg trete. Ich benutzte eine Lösung von der Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1,462% | $C_4H_8N_2O_3$ | = | 1 Molek. |
| 9,209 „ | HCl | = | 22,8 „ |
| 89,329 „ | $H_2O$ | = | 446,7 „ |
| 100,000% | | | |

und bestimmte sofort, nachdem die Lösung des Asparagins erfolgt war, das specif. Gewicht.

| | |
|---|---|
| Es war . . . . . | $d_4^{20} = 1{,}04975$ |
| Nach 2 Stunden . . . . | „ = 1,04975 |
| „ 2 Tagen . . . . . | „ = 1,04979 |
| „ weiteren 4 Tagen . . | „ = 1,04980 |

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass sich Asparagin in salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

## Drehungsvermögen des Asparagins in salzsaurer Lösung.

Das Verhältniss von Asparagin zu Wasser blieb in den folgenden Versuchen constant, die Salzsäuremengen nahmen zu.

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gewichts-Theilen Lösung | | | Specif. Gewicht $d_4^{20}$ | Ablenkg. $= \alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_8N_2O_3$ | HCl | $H_2O$ | | | |
| I. | 2,372 | 0,656 | 96,972 | 1,0102 | $+1^0{,}90$ | $+26^0{,}40$ |
| II. | $2{,}364^5$ | 0,980 | $96{,}655^5$ | 1,0119 | $+2^0{,}18$ | $+30^0{,}32$ |
| III. | $2{,}356^5$ | 1,303 | $96{,}340^5$ | 1,0136 | $+2^0{,}26$ | $+31^0{,}52$ |
| IV. | 2,342 | 1,944 | 95,714 | 1,0166 | $+2^0{,}28$ | $+31^0{,}91$ |
| V. | 2,312 | 3,197 | 94,491 | 1,0224 | $+2^0{,}29$ | $+32^0{,}33$ |
| VI. | 2,240 | $6{,}196^5$ | $91{,}563^5$ | 1,0373 | $+2^0{,}32$ | $+33^0{,}20$ |
| VII. | 2,172 | 9,016 | 88,812 | 1,0516 | $+2^0{,}31$ | $+33^0{,}63$ |
| VIII. | 2,110 | 11,672 | 86,218 | 1,0650 | $+2^0{,}31$ | $+34^0{,}23$ |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Anzahl Molek. HCl auf 1 Molek. $C_4H_8N_2O_3$ und 300 Molek. $H_2O$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|
| I. | 1 | $+26^0,40$ |
| II. | 1,5 | $+30^0,32$ |
| III. | 2 | $+31^0,52$ |
| IV. | 3 | $+31^0,91$ |
| V. | 5 | $+32^0,33$ |
| VI. | 10 | $+33^0,20$ |
| VII. | 15 | $+33^0,63$ |
| VIII. | 20 | $+34^0,23$ |

Schlussfolgerung.

1) Asparagin in salzsaurer Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts.
2) Die specif. Drehung nimmt bei steigenden Mengen Salzsäure zuerst rasch, dann langsamer zu.
3) Der direct abgelesene Drehungswinkel ändert sich nicht mehr, wenn in der Flüssigkeit auf 1 Mol. Asparagin mehr als 10 Mol. Chlorwasserstoff vorhanden sind.

## Drehungsvermögen des Aaparagins in schwefelsaurer Lösung.

Auch in dieser Beobachtungsreihe wurde dasselbe Verhältniss von Asparagin zu Wasser beibehalten, während die Säuremengen sich änderten.

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gewichts-Theilen Lösung | | | Specif. Gewicht $d_4^{20}$ | Ablenkg. $= \alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_8N_2O_3$ | $H_2SO_4$ | $H_2O$ | | | |
| I. | 2,367 | 0,872[5] | 96,760[5] | 1,0141 | +1°,66 | +22°,99 |
| II. | 2,356[5] | 1,312 | 96,331[5] | 1,0169 | +1°,96 | +27°,22 |
| III. | 2,346 | 1,742 | 95,912 | 1,0196 | +2°,12 | +29°,59 |
| IV. | 2,267[5] | 5,051 | 92,681[5] | 1,0413 | +2°,27 | +32°,08 |
| V. | 2,193[5] | 8,145 | 89,661[5] | 1,0625 | +2°,40 | +34°,25 |
| VI. | 2,028 | 15,057 | 82,915 | 1,1124 | +2°,40 | +35°,49 |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Anzahl Mol. $H_2SO_4$ auf 1 Mol. $C_4H_8N_2O_3$ und 300 Mol. $H_2O$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|
| I. | 0,5 | +22°,99 |
| II. | 0,75 | +27°,22 |
| III. | 1,0 | +29°,59 |
| IV. | 3,0 | +32°,08 |
| V. | 5,1 | +34°,25 |
| VI. | 10,2 | +35°,49 |

### Schlussfolgerung.

Schwefelsaure Asparagin-Lösung verhält sich ganz analog der salzsauren:

1) Sie dreht die Polarisationsebene nach rechts.
2) Die specif. Drehung steigt bei zunehmender Schwefelsäure zuerst schnell, dann langsamer.

### Drehungsvermögen des Asparagins in essigsaurer Lösung.

Das bei Herstellung der ersten Lösung gewählte Verhältniss von Asparagin zu Wasser wurde in den folgenden Lösungen beibehalten, der Essigsäure-Gehalt hingegen wuchs.

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gewichts-Theilen Lösung | | | Specif. Gewicht $d_4^{20}$ | Ablenkg. $= \alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_8N_2O_3$ | $C_2H_4O_2$ | $H_2O$ | | | |
| I. | 2,362 | 1,074 | 96,564 | 1,0097 | —0°,25 | —3°,52 |
| II. | 2,338 | 2,125 | 95,537 | 1,0111 | —0°,22 | —3°,12 |
| III. | 2,266 | 5,150 | 92,584 | 1,0151 | —0°,10 | —1°,45 |
| IV. | 2,219[5] | 7,064 | 90,716[5] | 1,0177 | —0°,04 | —0°,58 |
| V. | 2,154 | 9,795 | 88,051 | 1,0211 | 0 | 0 |
| VI. | 2,054 | 14,007 | 83,939 | 1,0264 | +0°,07 | +1°,13 |
| VII. | 1,962[5] | 17,844 | 80,193[5] | 1,0311 | +0°,16 | +2°,70 |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Anzahl Mol. $C_2H_4O_2$ auf 1 Mol. $C_4H_8N_2O_3$ und 300 Mol. $H_2O$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|
| I. | 1 | —3°,52 |
| II. | 2 | —3°,12 |
| III. | 5 | —1°,45 |
| IV. | 7 | —0°,58 |
| V. | 10 | 0 |
| VI. | 15 | +1°,13 |
| VII. | 20 | +2°,70 |

Während, wie aus den früheren Versuchen ersichtlich, Salzsäure und Schwefelsäure auch schon in kleinen Mengen dem ursprünglich linksdrehenden Asparagin sofort eine starke Rechtsdrehung ($[\alpha]_D^{20}$ = + 22° bis + 35°) ertheilen, wirkt die Essigsäure in viel schwächerem Grade. Lässt man ihre Menge gegenüber einer Lösung von 1 Molek. Asparagin in 300 Molek. Wasser wachsen, so vermindert sich allmälig die Linksdrehung, man gelangt dann bei einem Gehalt von 10 Mol. Essigsäure zu einem Punkte, wo die Activität vollständig verschwunden ist, und wenn endlich die Menge der Säure noch mehr zunimmt, so tritt Drehung nach rechts in wachsendem Grade auf.

Diese allmälige Umkehrung der Linksdrehung des Asparagins in Rechtsdrehung ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Es liegt nur eine Angabe von Champion und Pellet[1]) vor, nach welcher das Rotationsvermögen des Asparagins durch hinreichenden Zusatz von Essigsäure vernichtet werden soll, und zwar müssen hierzu auf 1,66 Gr. Asparagin 10 Gr. Essigsäure von 50% in 100 CC Lösung enthalten sein.

Dass bei grösserer Essigsäuremenge von Neuem Activität und zwar Rechtsdrehung erfolgt, ist von den genannten Beobachtern nicht wahrgenommen worden.

[1]) Compt. rend. 82, 819.

II.

# Asparaginsäure.

Die ersten Angaben über eine active Asparaginsäure rühren von Pasteur her,[1]) welcher zu seinen Bestimmungen ein Präparat aus Asparagin anwandte und zu folgenden Resultaten gelangte:

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|
| Lösungsmittel | Proc.-Mengen $C_4H_7NO_4$ | Specif. Gew. | Ablenkung $= \alpha$ für $l = 500^{mm}$ | Specif. Drehung $(\alpha)j$ |
| Natronlauge mit 4,84% $Na_2O$ | 9,99 | $d_4^{23} = 1{,}0794$ | $-\ 1^0{,}2$ | $-\ 2^0{,}22$ |
| Ammoniak mit 10% $NH_3$ | 4,02 | $d^? = 1{,}0230$ | $-\ 2^0{,}4$ | $-11^0{,}67$ |
| Salzsäure von 9°,5 B | 5,094 | $d_4^{22} = 1{,}0892$ | $+\ 7^0{,}68$ | $+27^0{,}68$ |
| | 10,874 | $d_4^{13} = 1{,}1090$ | $+16^0{,}8$ | $+27^0{,}86$ |
| Salpetersäure | 17,18 | $d^? = 1{,}3303$ | — | $+38^0{,}86$ |

[1]) Ann. chim. phys. [3] 31,78
[3] 34,30
Journ. f. prakt. Chemie 52,417
Jahresber. d. Chemie 1851, 176.

Für die salzsaure Verbindung der Asparaginsäure

$$C_4H_7NO_4 + HCl$$

gelöst in salzsäurehaltigem Wasser gibt Pasteur folgende Daten:[1])

$$p = 5{,}55\%$$
$$d = 1{,}0274$$
$$(\alpha) = +24{,}^{0}43.$$

Ritthausen, welcher ein Präparat aus Legumin anwandte, fand für eine Lösung in verdünnter Salpetersäure

$$p = 4{,}711\%$$
$$t = 20^{0}$$
$$[\alpha]^{D} = +25^{0}{,}16.$$

---

Während also Pasteur zu seinen Untersuchungen eine aus Asparagin bereitete Asparaginsäure verwandte, machte Ritthausen seine Bestimmung mit einem aus Legumin dargestellten Präparat.

Dieser Umstand veranlasste mich zuerst diese beiden auf verschiedene Weise hergestellten activen Asparaginsäure bezüglich ihres optischen Verhaltens mit einander zu vergleichen.

Nachdem sowohl die aus Legumin erhaltene gelbe Substanz, als auch die aus Asparagin durch Kochen desselben mit verdünnter Salzsäure entstandene Asparaginsäure durch mehrmaliges (vierfaches) Umkrystallisiren aus heisser Lösung gereinigt und getrocknet worden, stellte ich aus jedem der beiden Körper eine Lösung in Natronlauge her und beobachtete zuerst die eine derselben im grossen Mitscherlich'schen Apparate (Rohrlänge $l = 500{,}40^{mm}$), die andere im Laurent'schen Halbschattenapparat (Rohrlänge $l = 300{,}08^{mm}$), dann umgekehrt die erste im Laurent, die zweite im Mitscherlich.

Es wurde von beiden Präparaten eine Lösung angewandt, welche die Zusammensetzung besass:

[1]) Ann. Chem. Pharm. 82, 327.

$C_4H_7NO_4$ = 2,5015%
NaOH = 2,2575 „
$H_2O$ = 95,2410 „
100,0000%.

Bei der Bestimmung des specif. Gewichtes ergibt sich für diejenige Lösung, welche die aus Asparagin gewonnene Asparaginsäure enthielt:

$$d_4^{20} = 1{,}02915;$$

für die andere Lösung:

$$d_4^{20} = 1{,}02913.$$

Die Ablenkungswinkel $\alpha$ und die specifischen Drehungen der Lösungen, erhalten durch die verschiedenen Instrumente, waren:

| Asparagin-Säuren | Mitscherlich | | Laurent | |
|---|---|---|---|---|
| | Ablenkung $= \alpha$ für $l = 500{,}40^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ | Ablenkung $= \alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| Product aus Asparagin | — 1°,172 | — 9°,10 | — 0°,703 | — 9°,09 |
| Product aus Legumin | — 1°,174 | — 9°,11 | — 0°,705 | — 9°,13 |

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass die beiden Asparaginsäuren in optischer Hinsicht vollkommen identisch sind.

## Bestimmung der Löslichkeit der Asparaginsäure in Wasser.

Nach Guareschi[1]) löst sich 1 Theil Asparaginsäure

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1436.

| bei: | 0° | 10° | 20° | |
|---|---|---|---|---|
| in Theilen $H_2O$: | 376,3 | 256,4 | 222,2 | |
| bei: | 30° | 45° | 60° | 100° |
| in Theilen $H_2O$: | 149,9 | 89,3 | 57,4 | 18,6 |

Flisson fand, dass 1 Theil activer Asparaginsäure sich bei 11° in 128 Theilen $H_2O$ löst.

Nach einer anderen Angabe soll sich die active Asparaginsäure in 364 Theilen $H_2O$ von 11° lösen.

Ich fand als Mittel aus mehreren Bestimmungen: 1 Theil Asparaginsäure löst sich

| bei: | 15° | 20° |
|---|---|---|
| in Theilen $H_2O$: | 44,5 | 24,0 |

Für die annähernde Richtigkeit meiner Resultate spricht z. B. die Thatsache, dass sich mit Leichtigkeit eine Lösung von 2% Asparaginsäure (1 : 50) in Wasser von der mittleren Zimmertemperatur herstellen liess.

Ich ging jetzt dazu über, den Einfluss der einzelnen Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen der Asparaginsäure aufzusuchen, es wurde mit Wasser begonnen.

**Drehungsvermögen der Asparaginsäure in wässriger Lösung.**

| 1. | 2. | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gew.-Theilen Lösung | | Specif. Gew. $d_4^{20}$ | Ablenkung $= \alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_7NO_4$ | $H_2O$ | | | |
| I. | 1,201 | 98,799 | 1,0034 | — 0°,14 | — 3°,73 |
| II. | 1,601 | 98,399 | 1,0051 | — 0°,19 | — 3°,49 |
| III. | 1,801 | 98,199 | 1,0059 | — 0°,23 | — 4°,14 |
| IV. | 2,001 | 97,999 | 1,0068 | — 0°,28 | — 4°,67 |
| V. | 2,401 | 97,599 | 1,0084 | — 0°,26 | — 3°,51 |
| VI. | 2,802 | 97,198 | 1,0101 | — 0°,40 | — 4°,67 |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Anzahl Mol. $H_2O$ auf 1 Mol. $C_4H_7NO_4$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|
| I. | 606,1 | — 3°,73 |
| II. | 453,5 | — 3°,49 |
| III. | 402,5 | — 4°,14 |
| IV. | 360,3 | — 4°,67 |
| V. | 300,3 | — 3°,51 |
| VI. | 256,5 | — 4°,67 |

Bei so kleinen Drehungswinkeln wie die vorstehenden haben indess die Beobachtungsfehler einen erheblichen Einfluss. Um diesen zu prüfen, sind die folgenden Lösungen mehrfach untersucht worden:

| | | $\alpha$ | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|
| Lösung II in vorhergehender Tabelle | a) | — 0°,17 | — 3°,49 |
| | b) | — 0°,22 | — 4°,49 |
| | c) | — 0°,16 | — 3°,40 |
| Lösung V | a) | — 0°,26 | — 3°,51 |
| | b) | — 0°,35 | — 4°,77 |
| | c) | — 0°,31 | — 4°,32 |

Aus diesen Beobachtungen lassen sich daher nur folgende Schlüsse ziehen:

1) Asparaginsäure in wässerigen Lösungen dreht die Polarisationsebene nach links.

2) Die specif. Drehung scheint mit zunehmender Verdünnung abzunehmen.

## B. Verhalten der Asparaginsäure in alkalischen Lösungen.

### Drehungsvermögen der Asparaginsäure in verdünnter Natronlauge.

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gew.-Theilen Lösung | | | Specif. Gew. $d_4^{20}$ | Ablenkung $= \alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_7NO_4$ | NaOH | $H_2O$ | | | |
| I. | $2{,}501^5$ | $0{,}752^5$ | 96,746 | 1,0132 | $-0^0{,}69$ | $-9^0{,}05$ |
| II. | $2{,}501^5$ | $2{,}257^5$ | 95,241 | 1,0292 | $-0^0{,}70$ | $-9^0{,}09$ |
| III. | $2{,}501^5$ | 3,762 | $93{,}736^5$ | 1,0458 | $-0^0{,}71$ | $-9^0{,}09$ |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Auf 1 Mol. $C_4H_7NO_4$ | | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|
| | Anzahl Mol. NaOH | Anzahl Mol. $H_2O$ | |
| I. | 1 | 285,4 | $-9^0{,}05$ |
| II. | 3 | 280,9 | $-9^0{,}09$ |
| III. | 5 | 176,5 | $-9^0{,}09$ |

Es genügten vorstehend angeführte drei Beobachtungen, um zu folgendem Resultate zu gelangen:

1) Asparaginsäure in Natronlauge gelöst, dreht die Polarisationsebene nach links und zwar in stärkerem Grade als in wässeriger Lösung.

2) Die Menge des Natrons hat, vorausgesetzt dass die Asparaginsäure vollständig durch dasselbe gesättigt worden ist, was bei allen drei Lösungen der Fall war, keinen Einfluss.

**Drehungsvermögen der Asparaginsäure in verdünntem Ammoniak.**

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gew.-Theilen Lösung | | | Specif. Gew. $d_4^{20}$ | Ablenkung $= \alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_7NO_4$ | $NH_3$ | $H_2O$ | | | |
| I. | 2,380 | 0,306[5] | 97,313[5] | 1,0078 | — 0°,66 | — 9°,22 |
| II. | 2,365[5] | 0,915 | 96,719[5] | 1,0053 | — 0°,67 | — 9°,33 |
| III. | 2,351[5] | 1,515 | 96,133[5] | 1,0026 | — 0°,68 | — 9°,54 |
| IV. | 2,282 | 4,408[5] | 93,309[5] | 0,9895 | — 0°,75 | —11°,07 |
| V. | 2,249 | 5,792 | 91,959 | 0,9835 | — 0°,80 | —12°,10 |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Anzahl Mol. $NH_3$ auf 1 Mol. $C_4H_7NO_4$ und 302 Mol. $H_2O$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|
| I. | 1 | — 9°,22 |
| II. | 3 | — 9°,33 |
| III. | 5 | — 9°,54 |
| IV. | 14,5 | — 11°,07 |
| V. | 19,1 | — 12°,10 |

Schlussfolgerung. Ammoniakalische Asparaginsäure-Lösungen drehen, analog den wässerigen und natronhaltigen Lösungen, die Polarisationsebene nach links und zwar um so stärker, je mehr der Ammoniakgehalt zunimmt.

## C. Verhalten der Asparaginsäure in sauren Lösungen.

### Drehungsvermögen der Asparaginsäure in salzsaurer Lösung.

Ich stellte drei Beobachtungsreihen an:

I. Mit constantem $C_4H_7NO_4$ und variirendem HCl } Gehalt.

II. Mit variirendem $C_4H_7NO_4$ und constantem HCl } Gehalt.

III. Mit constantem, aber geringem Salzsäuregehalt zur Aufsuchung eines Inactivitätspunktes.

**Beobachtungsreihe I.**

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gew.-Theilen Lösung | | | Specif. Gew. $d_4^{20}$ | Ablenkg. $-\alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ bei I—IV u. VI für $l = 99{,}93^{mm}$ bei V | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_7NO_4$ | HCl | $H_2O$ | | | |
| I. | 10,006 | 2,746[5] | 87,247[5] | 1,0500 | + 9°,47 | +30°,05 |
| II. | 10,006 | 4,123 | 85,871 | 1,0567 | + 10°,35 | + 32°,63 |
| III. | 10,006 | 5,497[5] | 84,496[5] | 1,0639 | + 10°,67 | + 33°,39 |
| IV. | 10,006 | 8,240 | 81,754 | 1,0789 | + 11°,00 | + 33°,96 |
| V. | 10,006 | 13,733 | 76,261 | 1,1064 | + 3°,75 | + 33°,92 |
| VI. | 10,006 | 16,192 | 73,502 | 1,1215 | + 11°,45 | +34°,00 |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Auf 1 Mol. $C_4H_7NO_4$ | | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|
| | Anzahl Mol. HCl | Anzahl Mol. $H_2O$ | |
| I. | 1 | 64,4 | + 30°,05 |
| II. | 1,5 | 63,4 | + 32°,63 |
| III. | 2 | 62,4 | + 33°,39 |
| IV. | 3 | 60,4 | + 33°,96 |
| V. | 5 | 56,3 | + 33°,92 |
| VI. | 6 | 54,3 | + 34°,00 |

Aus vorstehenden Tabellen ist ersichtlich, dass Salzsäure von einem gewissen Punkte an keine fernere Einwirkung auf das Rotationsvermögen der Asparaginsäure besitzt und dass dieser Punkt bei dem Verhältniss von

1 Mol. $C_4H_7NO_4$
3 „ HCl und
60 „ $H_2O$ liegt.

II. Um zu prüfen, ob in der That bei noch weiterer Vermehrung der Menge an Salzsäure und Wasser die specifische Drehung sich nicht mehr ändert, wurden noch folgende Lösungen untersucht.

**Beobachtungsreihe II.**

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gew.-Theilen Lösung | | | Specif. Gew. $d_4^{20}$ | Ablenkung $= \alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_7NO_4$ | HCl | $H_2O$ | | | |
| I. | 8,004[5] | 13,733 | 78,262[5] | 1,0986 | + 8°,92 | + 33°,80 |
| II. | 6,003[5] | 13,733 | 80,263[5] | 1,0906 | + 6°,75 | + 34°,34 |
| III. | 4,002[5] | 13,733 | 82,264[5] | 1,0826 | + 4°,36 | + 33°,52 |
| IV. | 2,001 | 13,733 | 84,266 | 1,0748 | + 2°,19 | + 33°,85 |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Auf 1 Mol. $C_4H_7NO_4$ | | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|
| | Anzahl Mol. HCl | Anzahl Mol. $H_2O$ | |
| I. | 6,3 | 72,3 | $+ 33^0,80$ |
| II. | 8,3 | 98,8 | $+ 34^0,34$ |
| III. | 12,5 | 151,8 | $+ 33^0,52$ |
| IV. | 25,0 | 309,8 | $+ 33^0,85$ |

Zieht man aus den vier specifischen Drehungen

$[\alpha]_D^{20} = + 33^0,80$
„ $= + 34^0,34$
„ $= + 33^0,52$
„ $= + 33^0,85$ das Mittel, so ergibt sich:

$[\alpha]_D^{20} = + 33^0,88$, eine Zahl, welche von den für $[\alpha]_D^{20}$ gefundenen Grössen in No. IV, V u. VI der Beobachtungsreihe I nur um einige hundertstel Grade abweicht.

III. Da die Asparaginsäure in wässerigen Lösungen linksdrehend ist, in sauren aber Rechtsdrehung zeigt, so musste bei einem gewissen geringen Säuregehalt Inactivität auftreten. Zur Untersuchung dieser Verhältnisse ist folgende Beobachtungsreihe angestellt worden.

## Beobachtungsreihe III.

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gew.-Theilen Lösung | | | Specif. Gew. $d_4^{20}$ | Ablenkung $= \alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_7NO_4$ | HCl | $H_2O$ | | | |
| I. | 2,001 | 0,300 | 97,699 | 1,0077 | + 0°,90 | + 14°,82 |
| II. | 1,667 | 0,100 | 98,233 | 1,0056 | + 0°,18 | + 3°,64 |
| III. | 2,001 | 0,100 | 97,899 | 1,0070 | + 0°,15 | + 2°,43 |
| IV. | 2,401 | 0,100 | 97,499 | 1,0088 | + 0°,08 | + 1°,15 |
| V. | 2,802 | 0,100 | 97,098 | 1,0104 | + 0°,03 | + 0°,29 |
| VI. | 3,002 | 0,100 | 96,898 | 1,0112 | 0 | 0 |
| VII. | 3,502 | 0,100 | 96,398 | 1,0132 | — 0°,06 | — 0°,60 |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Auf 1 Mol. $C_4H_7NO_4$ | | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|---|
| | Anzahl Mol. HCl | Anzahl Mol. $HO_2$ | |
| I. | 0,55 | 359,2 | + 14°,82 |
| II. | 0,22 | 434,7 | + 3°,64 |
| III. | 0,18 | 359,9 | + 2°,43 |
| IV. | 0,15 | 300,0 | + 1°,15 |
| V. | 0,13 | 256,2 | + 0°,29 |
| VI. | 0,12 | 238,7 | 0 |
| VII. | 0,10 | 206,9 | + 0°,60 |

Schlussfolgerung aus den Beobachtungsreihen I, II u. III.

1) Bei sehr schwachem Salzsäuregehalt vermindert sich die ursprüngliche Linksdrehung der Asparaginsäure, nimmt die Menge von HCl zu, so verschwindet das Rotationsvermögen

und geht dann in sehr stark wachsendem Grade in Rechtsdrehung über.

2) Von einem bestimmten Salzsäuregehalt an nimmt die Rechtsdrehung der Lösung nicht mehr zu, eine weitere Vermehrung an HCl hat keinen Einfluss mehr.

**Drehungsvermögen der Asparaginsäure in schwefelsaurer Lösung.**

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gew.-Theilen Lösung | | | Specif. Gew. | Ablenkung $= \alpha$ für | Specif. Drehung |
| | $C_4H_7NO_4$ | $H_2SO_4$ | $H_2O$ | $d_4^{20}$ | $l = 300{,}68^{mm}$ | $[\alpha]_D^{20}$ |
| I. | 2,367 | 0,872[5] | 96,760[5] | 1,0141 | + 1°,57 | + 21°,80 |
| II. | 2,362 | 1,044[5] | 96,593[5] | 1,0151 | + 1°,74 | + 24°,16 |
| III. | 2,356[5] | 1,303[5] | 96,340 | 1,0168 | + 2°,06 | + 28°,58 |
| IV. | 2,346[5] | 1,729[5] | 95,924 | 1,0196 | + 2°,07 | + 28°,76 |
| V. | 2,267[5] | 5,015 | 92,717[5] | 1,0411 | + 2°,23 | + 31°,41 |
| VI. | 2,194 | 8,079 | 89,727 | 1,0621 | + 2°,24 | + 31°,96 |
| VII. | 2,030[5] | 14,961 | 83,008[5] | 1,1119 | + 2°,27 | + 33°,43 |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Anzahl Mol. $H_2SO_4$ auf 1 Mol. $C_4H_7NO_4$ und 302 Mol. $H_2O$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|
| I. | 0,5 | + 21°,80 |
| II. | 0,6 | + 24°,16 |
| III. | 0,75 | + 28°,58 |
| IV. | 1 | + 28°,76 |
| V. | 3 | + 31°,41 |
| VI. | 5 | + 31°,96 |
| VII. | 10 | + 33°,43 |

Schlussfolgerung.

1) Schwefelsaure Asparaginsäurelösungen sind rechtsdrehend.

2) Die Zunahme der specifischen Drehung in Lösungen, welche ein gewisses Verhältniss von Asparaginsäure zu Schwefelsäure (1 : 3 Mol.) übersteigen, wird lediglich durch die Abnahme der aktiven Substanz hervorgerufen, da die Verschiedenheit der Ablenkungswinkel $\alpha$ ausserhalb der Beobachtungsgrenzen liegen.

**Drehungsvermögen der Asparaginsäure in essigsaurer Lösung.**

| 1. | 2. | | | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | In 100 Gew.-Theilen Lösung | | | Specif. Gew. $d_4^{20}$ | Ablenkung $= \alpha$ für $l = 300{,}08^{mm}$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
| | $C_4H_7NO_4$ | $C_2H_4O_2$ | $H_2O$ | | | |
| I. | 2,501[5] | 1,129 | 96,369[5] | 1,0104 | — 0°,24 | — 3°,11 |
| II. | 2,473[5] | 2,233 | 95,293[5] | 1,0119 | — 0°,08 | — 1°,07 |
| III. | 2,446[6] | 3,313 | 94,240[5] | 1,0133 | — 0°,03 | — 0°,38 |
| IV. | 2,419[5] | 4,369 | 93,211[5] | 1,0147 | — 0°,01 | — 0°,12 |
| V. | 2,393[5] | 5,402 | 92,204[5] | 1,0162 | + 0°,01 | + 0°,18 |
| VI. | 2,343 | 7,403 | 90,254 | 1,0185 | + 0°,09 | + 1°,09 |
| VII. | 2,271 | 10,250[5] | 87,478[5] | 1,0223 | + 0°,12 | + 1°,74 |

Molekular-Verhältnisse.

| No. | Anzahl Mol. $C_2H_4O_2$ auf 1 Mol. $C_4H_7NO_4$ und 284,4 Mol. $H_2O$ | Specif. Drehung $[\alpha]_D^{20}$ |
|---|---|---|
| I. | 1 | $-3^0,11$ |
| II. | 2 | $-1^0,07$ |
| III. | 3 | $-0^0,38$ |
| IV. | 4 | $-0^0,12$ |
| V. | 5 | $+0^0,18$ |
| VI. | 7 | $+1^0,09$ |
| VII. | 10 | $+1^0,74$ |

Schlussfolgerung.

Lösungen von Asparaginsäure in Essigsäure zeigen, je nachdem der Gehalt an Essigsäure ein grösserer oder geringerer ist, Rechts- oder Linksdrehung.

Inactiv muss nach meinen Beobachtungen eine Lösung von der Zusammensetzung sein:

2,4% $C_4H_7NO_4$
4,9 „ $C_2H_4O_2$
92,7 „ $H_2O$
100,00%

Ein diesbezüglicher Versuch bestätigte mir, bei der Vorzüglichkeit des Laurent'schen Halbschattenapparates, äusserst genau die Richtigkeit des Gesagten.

Die Essigsäure zeigt also hier einen ähnlichen Einfluss wie auf das Asparagin. Während Salzsäure und Schwefel-

säure die ursprüngliche Linksdrehung der Asparaginsäure in starke Rechtsdrehung überführen, wirkt die Essigsäure in viel schwächerem Grade. Es tritt nur allmälig die Umwandlung der Rotationsrichtung durch einen inactiven Punkt ein.

---

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen unter der besonderen Anleitung und Obhut des Herrn Geh. Rath Prof. Dr. H. Landolt ausgeführt. Es gereicht mir zur grossen Freude, ihm hiermit meinen tiefgefühlten Dank für seine grossen Bemühungen um mich aussprechen zu dürfen. Gleichzeitig ergreife ich an dieser Stelle mit Vergnügen die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern an der Universität Freiburg, den Herren Professor Dr. A. Claus und Hofrath v. Babo für die mir freundlichst ertheilten Unterweisungen und Rathschläge meinen pflichtschuldigst besten Dank zu sagen.

Freiburg i. B., im Dezember 1880.